

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-317479

(43)Date of publication of application : 10.11.2005

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C22C 19/05

H01M 8/10

(21)Application number : 2004-136812

(71)Applicant : DAIDO STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.2004

(72)Inventor : FUTO MASAYOSHI

TAKAGI SHINOBU

SHIMIZU TETSUYA

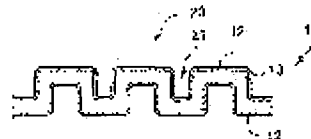
(54) METAL SEPARATOR FOR FUEL CELL, ITS MANUFACTURING METHOD, METALLIC MATERIAL FOR FUEL CELL AND FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal separator for a fuel cell having sufficient corrosion resistance to an atmosphere of sulfuric acid and also to pitting corrosion in spite of production of pin holes or the like inevitable for a metal cover portion.

SOLUTION: The separator 10 for a fuel cell is formed of a metallic material plate member, wherein one surface of the plate member is layered on an electrode layer covering a solid polymer electrolyte membrane of the fuel cell to form a gas passage between the electrode layer and the plate member. The metallic material plate member contains Ni of not less than 30 mass% and not more than 83 mass%, Cr of not less than 15 mass% and not more than 30 mass% and Mo of not less than 2 mass% and 10 mass% so that the total percentage content of Ni, Cr and Mo is not less than 47 mass%.

Further, the metallic material plate member includes a main part portion 13 comprising a main part alloy containing composition in which the percentage content of Cr is WCr (mass%), the mass percentage content of Mo is WMo (mass%) and a value of the pitting index PI expressed by  $PI = WCr + 3.3WMo$  is adjusted to be not less than 30 and not more than 63, and the metal cover portion 12 which covers the surface of the main part portion 13, comprises a metal more noble than the main part alloy and has the inevitable pin hole.



(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-317479

(P2005-317479A)

(43) 公開日 平成17年11月10日 (2005. 11. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 8/02

H O 1 M 8/02

B

5 H O 2 6

C 2 2 C 19/05

C 2 2 C 19/05

J

H O 1 M 8/10

H O 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2004-136812 (P2004-136812)

(22) 出願日

平成16年4月30日 (2004. 4. 30)

(71) 出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

(72) 発明者 布藤 正義

愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地

大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(72) 発明者 高木 忍

愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地

大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(72) 発明者 清水 哲也

愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地

大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

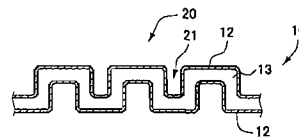
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用金属セパレータ及びその製造方法、燃料電池用金属素材及び燃料電池

## (57) 【要約】

【課題】 硫酸雰囲気に対する耐食性を十分に確保でき、かつ、金属被覆部に不可避免的ピンホール等を生じているにもかかわらず、孔食に対する耐食性にも十分に優れた燃料電池用金属セパレータを提供する。

【解決手段】 燃料電池用セパレータ10は、金属材料板材により形成され、燃料電池の固体高分子電解質膜を覆う電極層上に片側の板面を積層することにより、前記電極層との間にガス通路を形成する。金属材料板材は、30質量%以上83質量%以下のNiと、15質量%以上30質量%以下のCrと、2質量%以上10質量%以下のMoとを、Ni、Cr及びMoの合計含有率が47質量%以上となるように含有し、さらに、Crの含有率をWCr (質量%)、Moの質量含有率をW<sub>Mo</sub> (質量%) として、 $P I = W C r + 3 \cdot 3 W_{M o}$ にて表されるピッチングインデックスPIの値が30以上63以下の値に調整された組成を有する本体合金からなる本体部13と、該本体部13の表面を覆うとともに本体合金よりも貴な金属からなる、不可避免的ピンホールを有した金属被覆部12とを有する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属材料板材により形成され、燃料電池の固体高分子電解質膜を覆う電極層上に片側の板面を積層することにより、前記電極層との間にガス流路を形成するとともに、

前記金属材料板材が、

30質量%以上83質量%以下のNiと、

15質量%以上30質量%以下のCrと、

2質量%以上10質量%以下のMoとを、Ni、Cr及びMoの合計含有率が47質量%以上となるように含有し、

さらに、Crの含有率をWCr(質量%)、Moの質量含有率をW<sub>Mo</sub>(質量%)として、  
PI = WCr + 3.3W<sub>Mo</sub>にて表されるピッチングインデックスPIの値が30以上63以下の値に調整された組成を有する本体合金からなる本体部と、該本体部の表面を覆うとともに前記本体合金よりも電気化学的に貴な金属からなる金属被覆部とを有することを特徴とする燃料電池用金属セパレータ。 10

## 【請求項 2】

前記本体合金が、副成分として1質量%以上4質量%以下のCuを含有する請求項1記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項 3】

前記本体合金が、副成分として0.1質量%以上3質量%以下のTiを含有する請求項1又は請求項2に記載の燃料電池用金属セパレータ。 20

## 【請求項 4】

前記本体合金が、Ni含有率よりも少ない範囲内で、希釈用副成分として、Fe及びMnの少なくともいずれかを含有する請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項 5】

前記金属材料板材の前記金属被覆部を施した表面の孔食電位(V<sub>C</sub>)が400mV vs SCE以上である請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項 6】

前記金属被覆部がAu、Ag、Pt、Ru及びPdのいずれかを主成分に構成される請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の燃料電池用金属セパレータ。 30

## 【請求項 7】

前記金属被覆部の厚さが1nm以上500nm以下である請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項 8】

前記金属被覆部の厚さが5nm以上50nm以下である請求項7記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項 9】

前記金属材料板材の前記固体高分子電解質膜に積層される側の主表面に、前記ガス流路を形成するための凹部が形成されてなる請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の燃料電池用金属セパレータ。 40

## 【請求項 10】

前記凹部が板金プレス加工により形成されたものである請求項9記載の燃料電池用金属セパレータ。

## 【請求項 11】

請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載の燃料電池用金属セパレータの製造方法であって、

前記本体合金からなる本体合金板材により前記本体部を形成する本体部形成工程と、

前記本体合金板材の表面に前記金属被覆部を形成する被覆工程とを有することを特徴とする燃料電池用金属セパレータの製造方法。 50

## 【請求項 1 2】

請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用金属セパレータの前記本体合金として使用され、

3 0 質量%以上 8 3 質量%以下の N i と、

1 5 質量%以上 3 0 質量%以下の C r と、

2 質量%以上 1 0 質量%以下の M o とを、N i 、C r 及び M o の合計含有率が 4 7 質量%以上となるように含有し、

さらに、C r の含有率を W C r (質量%)、M o の質量含有率を W M o (質量%) ) として、 $P I = W C r + 3 \cdot 3 W M o$ にて表されるピッチングインデックス P I の値が 3 0 以上 6 3 以下の値に調整された組成を有することを特徴とする燃料電池用金属素材。

10

## 【請求項 1 3】

固体高分子電解質膜と、その第一主表面を覆う第一電極層と、同じく第二主表面を覆う第二電極層と、請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用金属セパレータとして前記第一電極層上に積層されるとともに、前記凹部により燃料ガス用のガス流路を形成する第一セパレータと、請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用金属セパレータとして前記第二電極層上に積層されるとともに、前記凹部により酸化剤ガス用のガス流路を形成する第二セパレータと、

を有することを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0 0 0 1】

本発明は、燃料電池用金属セパレータ及びその製造方法、燃料電池用金属素材及び燃料電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 6 8 1 2 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 0 2 1 4 1 8 号公報

【特許文献 3】特開平 1 0 - 2 2 8 9 1 4 号公報

## 【0 0 0 3】

従来、固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池、固体電解質形燃料電池及び熔融炭酸塩形燃料電池等、種々の燃料電池が提案されている。これらのうち固体高分子形燃料電池は固体高分子電解質膜を使用するものであり、低温動作が可能であり、小型化及び軽量化も容易なので、燃料電池自動車等への搭載用として検討されている。具体的には、プロトンを輸送するための固体高分子電解質膜を一对の電極層により挟んで単位電池を形成するとともに、該電極層の表面に燃料ガス（水素）あるいは酸化剤ガス（空気）を流すための流路層を形成したセパレータを積層配置する。該セパレータの板面には、電極層との間にガスを流すため流路（凹部）が形成される。また、セパレータは、単位電池の電極層から出力を取り出す導電経路を兼ねるため、全体が導電性の材料で構成される必要がある。

30

## 【0 0 0 4】

従来、該セパレータの材質としては、カーボンを主体とするものが用いられてきた。上記のごとく、燃料電池用のセパレータは、ガス流路形成用に複雑な凹凸を板面に形成する必要がある。従って、その形状加工を固体カーボン素材からの削り出しで行なうのは、製造効率を考慮すれば全く現実的でない。従って、従来は、カーボン粉末に熱可塑性樹脂などの高分子材料からなるバインダーを配合し、射出成形等で望みの形状を得るようにしていた。しかし、このようにして得られるカーボン製のセパレータは、絶縁性のバインダーを相当量含有するため導電性に乏しく、内部抵抗が増大しやすいため、多数（例えば 1 0 0 個以上）の単位電池を積層して用いる場合には、出力電流が著しく低下する問題がある。また、燃料電池の小型化薄型化を図る場合、セパレータの厚さもなるべく小さくすることが望ましいが、上記のカーボンセパレータは強度に乏しく、1 ~ 2 m m 程度が厚さ縮小の限界であった。

40

50

## 【0005】

そこで、加工性と導電性及び強度を両立させるために、セパレータを金属にて形成する燃料電池構造が種々提案されている（例えば特許文献1～3）。固体高分子電解質膜を用いる燃料電池においては、プロトン導電性を示す固体高分子電解質として、スルホン酸基など強酸性を示す官能基を有した高分子材料が使用されており、高分子材料に含浸されている水分とともに酸性成分が染み出して、セパレータを腐食する問題がある。カーボンセパレータは耐食性の観点においては非常に良好であるが、上記のごとく導電性や強度の点で問題がある。

## 【0006】

他方、特許文献1～3には、導電性や強度の観点で、より良好な金属セパレータが開示されている。具体的には、SUS316等のステンレス鋼板材を本体部として、該本体部にさらにAu等の貴金属被覆（例えばメッキ）が施されてなる。ステンレス鋼は、Cr、Ni及びMoの添加により不動態形成を促進して耐食性を付与したFe系材料であるが、貴金属被覆（例えばメッキ）が必要となる理由は2つある。まず、ステンレス鋼は、不動態形成により本来的には一般のFe系材料より良好な耐食性を有するが、燃料電池特有の強酸性環境、特に硫酸酸性環境での耐食性が必ずしも十分でなく、ステンレス鋼単独でセパレータを構成すると、腐食進行に伴い内部抵抗が経時的に増加しやすい問題がある。この場合、セパレータとセル本体との接触抵抗増加のほか、溶出した金属の拡散による固体高分子電解質膜の劣化も内部抵抗増加の要因となる。そこで、貴金属皮膜の形成により耐食性を補うのである。他方、ステンレス鋼の表面に形成される不動態皮膜は酸化物を主体とする絶縁性の被膜であり、セパレータの耐食性は向上させる半面、セル本体との接触抵抗ひいては電池の内部抵抗を増加させる要因ともなる。しかし、導電性が高く、かつ酸化劣化しにくい貴金属層を形成すれば、セパレータとセル本体との接触抵抗を軽減することができ、また、高い信頼性を得ることができる。

## 【0007】

ところで、燃料電池は、将来的にはガソリン車を置き換える燃料電池自動車用としての大きな潜在需要が見込まれているが、各構成部品の性能及び耐久性の改善のほか、製造コストの削減も本格的な普及の鍵を握っている。金属セパレータの耐食性と接触抵抗とをもに向上させる最も簡便な方法は、セパレータ表面に形成する貴金属皮膜の厚さを増加させることである。しかし、製造コスト削減を前提とすれば貴金属皮膜をむやみに厚くできないことは自明であり、Auなどの高価な材料を採用する場合には、貴金属皮膜の厚さはむしろ可及的に小さくしたい要請がある（例えば、厚くとも500nmまで）。従って、貴金属皮膜を最小限の厚さに留めつつ、セパレータとして必要な耐食性は十分に確保しなければならないため、本体部に対しても一定以上の耐食性を有した材質を採用することが必須である。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

ところが、特許文献1～3にて使用されているSUS316等のステンレス鋼には、以下のような欠点がある。すなわち、貴金属被覆層を薄く形成した場合、図8に示すように、被覆層が不連続（例えばアイランド状）となって本体部の露出を生じやすくなる。また、ある程度被覆層を厚く形成した場合も、図9に示すごとく、エッチピットや異物残留等のさまざまな要因により、被覆層にはピンホールが生じやすく、該ピンホール部においても本体部の露出部を生じる。こうした露出部が生じると、硫酸雰囲気下での腐食とは別に、いわゆる孔食が進みやすくなる場合がある。該孔食は、腐食雰囲気中に塩素成分が存在すると特に進みやすく、該塩素の混入源としては、燃料電池の酸素源として大気を使用する場合、その大気中に含まれる塩分（例えば海水など）や、冷却水などに使用される水道水中の塩素などが考えられる。

## 【0009】

孔食は不動態化皮膜層を破壊しつつ進行する腐食形態であり、ピンホール等の本体部の

露出部にて貴金属被覆部と下地材料との異相界面が露出していると、局部電池形成により一層その進行が加速される問題がある。つまり、硫酸雰囲気下での腐食防止を図るために積極形成していた貴金属被覆部が、局部電池形成により、孔食の観点からは却って腐食を助長してしまう結果につながるのである。しかし、局部電池形成防止のために貴金属被覆部を省略すれば、硫酸雰囲気に対する耐食性を確保できなくなることは、いうまでもない。

#### 【0010】

本発明の課題は、貴金属等の金属被覆部を有することで硫酸雰囲気に対する耐食性を十分に確保でき、かつ、該金属被覆部に不可避免的ピンホール等を生じているにもかかわらず、孔食に対する耐食性にも十分に優れた燃料電池用金属セパレータと製造方法、及びそ

10

#### 【課題を解決するための手段及び発明の効果】

#### 【0011】

上記の課題を解決するために、本発明の燃料電池用金属セパレータは、金属材料板材により形成され、燃料電池の固体高分子電解質膜を覆う電極層上に片側の板面を積層することにより、電極層との間にガス流路を形成するとともに、

金属材料板材が、

30質量%以上83質量%以下のNiと、

15質量%以上30質量%以下のCrと、

2質量%以上10質量%以下のMoとを、Ni、Cr及びMoの合計含有率が47質量%以上となるように含有し、

20

さらに、Crの含有率をWCr(質量%)、Moの質量含有率をW<sub>Mo</sub>(質量%)として、 $PI = WCr + 3 \cdot 3W_{Mo}$ にて表されるピッチングインデックスPIの値が30以上63以下の値に調整された組成を有する本体合金からなる本体部と、該本体部の表面を覆うとともに本体合金よりも電気化学的に貴な金属からなる金属被覆部とを有することを特徴とする。

#### 【0012】

また、本発明の燃料電池用金属素材は、上記本発明の燃料電池用金属セパレータの本体合金として使用され、

30

30質量%以上83質量%以下のNiと、

15質量%以上30質量%以下のCrと、

2質量%以上10質量%以下のMoとを、Ni、Cr及びMoの合計含有率が47質量%以上となるように含有し、

さらに、Crの含有率をWCr(質量%)、Moの質量含有率をW<sub>Mo</sub>(質量%)として、 $PI = WCr + 3 \cdot 3W_{Mo}$ にて表されるピッチングインデックスPIの値が30以上63以下の値に調整された組成を有することを特徴とする。

#### 【0013】

さらに、本発明の燃料電池は、

固体高分子電解質膜と、その第一主表面を覆う第一電極層と、同じく第二主表面を覆う第二電極層と、上記本発明の燃料電池用金属セパレータとして第一電極層上に積層されるときとともに、凹部により燃料ガス用のガス流路層を形成する第一セパレータと、上記本発明の燃料電池用金属セパレータとして第二電極層上に積層されるときとともに、凹部により酸化剤ガス用のガス流路層を形成する第二セパレータと、

40

を有することを特徴とする。

#### 【0014】

さらに、本発明の燃料電池用金属セパレータの製造方法は、上記本発明の燃料電池用金属セパレータの製造方法であって、

本体合金からなる本体合金板材により本体部を形成する本体部形成工程と、

本体合金板材の表面に金属被覆部を形成する被覆工程とを有することを特徴とする。

50

## 【0015】

本発明の燃料電池用金属セパレータ及び燃料電池用金属素材においては、本体部をなす本体合金の組成が、上記組成範囲のCr及びMoに加え、主成分として83質量%以下のNiを含有する。この組成により、金属被覆部に不可避免的なピンホールが形成されていても、硫酸雰囲気下での耐食性を十分に確保することができ、硫酸腐食による本体合金の溶出等が生じにくくなり、ひいては燃料電池に組み込んだときの、セパレータ腐食進行による、電池内部抵抗の経時的な増加を効果的に抑制できる。また、金属被覆部の形成によりセル本体との接触抵抗を十分に軽減できる。さらに、Ni基であるため加工性が比較的良好であり、燃料電池用金属セパレータ特有の溝付き形状等へのプレス加工によるクラック発生も生じにくい。

10

## 【0016】

そして、本体合金の必須成分として上記組成範囲のFe、Cr及びMoに加え、さらに前述の定義式に基づくピittingインデックスPIの値が30以上となるように組成調整することにより、硫酸雰囲気下での耐食性だけでなく、金属被覆部を形成した状態でのピンホール部での孔食、特に塩素を含有した雰囲気下での孔食発生を極めて効果的に抑制することができる。この観点において、金属材料板材の金属被覆部を施した表面の孔食電位(V<sub>OC</sub>)が400mV vs SCE以上であることが望ましい。

## 【0017】

PIの値は、本体合金の耐孔食性の程度を定量的に表す指標となる。不動態皮膜形成の主体を担うCrやMoはPIを増加させ、特に、Moは同じ添加量でもCrの3倍以上PIの増加に寄与するので、Mo含有量を高めつつCrとMoとの合計含有量を一定以上に増加させれば、PIの値を30以上に確保することができる。

20

## 【0018】

なお、本発明において、「不可避免的なピンホールを有する金属被覆部」とは、金属被覆部に覆われた金属材料板材の表面に面積2000mm<sup>2</sup>の腐食評価領域を定め、ピンホール特定用の複合サイクル試験として、図12に示した塩水噴霧-乾燥-湿潤のサイクルを、通常よりも孔食がはるかに発生しやすい条件である30サイクル実施して、円相当径5μm以上の孔食が5個/mm<sup>2</sup>以上、500個/mm<sup>2</sup>以下、の密度にて発生する金属被覆部のことをいう。

## 【0019】

30

以下、本発明における組成及び組成以外の数値限定要件について、その臨界的意味につき説明する。本体合金の組成限定理由は、以下の通りである。

## (1) Ni: 30質量%以上83質量%以下

Ni含有量が30質量%未満では本体部の耐食性、特に硫酸酸性雰囲気下での耐食性を十分に確保できない。他方、Ni含有量が83質量%を超えると、他の必須元素の必要な添加量を確保できなくなり、本体部に耐食性や加工性を十分に付与できなくなる。Ni含有量は、より望ましくは30質量%以上60質量%以下とするのがよい。

## (2) Cr: 15質量%以上30質量%以下

Crは不動態形成元素であり、硫酸酸性下での耐食性改善とともに、PIを増加させ耐孔食性を向上させる働きをなす。Cr含有量が15質量%未満では、本体部の硫酸酸性下での耐食性とともに耐孔食性を十分に確保できない。他方、Cr含有量が30質量%を超えると加工性が悪化する。Cr含有量は、より望ましくは15質量%以上25質量%以下とするのがよい。

40

## 【0020】

## (3) Mo: 2質量%以上10質量%以下

Mo含有量が2質量%未満では本体部の耐食性、特に強酸性雰囲気下での耐食性を十分に確保できない。他方、10質量%を超えるMoを添加しても耐食性向上の効果が飽和するとともに、高価な元素のため製造コストの高騰を招く。また、加工性も悪くなる。Mo含有量は、より望ましくは2質量%以上9質量%以下とするのがよい。

## 【0021】

50

上記 3 元素の合計含有量は、耐孔食性及び硫酸酸性下での耐食性とを両立させるため、4 7 質量%以上に設定する必要がある。他方、上限値は、不可避不純物を除いた合金残部の全体にまで拡張できる。不可避不純物は、本体合金の性能確保上、それらの合計含有量の上限は 1 質量%に定めるのがよい。他方、経済性の視点から、不可避不純物の合計含有量の下限は 0.001%とするのがよく、この場合の上記 3 元素の合計含有量は、100 質量%から不可避不純物の合計含有量の下限値を差し引いた 99.999 質量%まで可能である。

#### 【0022】

以下、本体合金にさらに添加可能な成分について説明する。

##### (4) Cu : 1 質量%以上 4 質量%以下

上記組成範囲の Cu を添加することにより、本体部の耐食性だけでなく、必要なセパレータ形状に加工する際の加工性（特に冷間加工性）が大幅に向上する。その結果、加工時において本体部にクラックが発生しにくくなり、ひいてはクラックにより露出した本体部の腐食進行や、ガス通路にクラックが連通することによるガスの流出といった不具合を生じにくい。Cu 含有量が 1 質量%未満になると材料の加工性が悪化し、例えば加工時に本体部にクラックを生じやすくなる。また、Cu の添加は耐食性向上にも効果があるが、含有量が 1 質量%未満では顕著な効果が期待できない。他方、4 質量%を超える Cu を添加しても加工性改善の効果が飽和するとともに、逆に耐食性は低下する。Cu 含有量は、より望ましくは 1 質量%以上 3 質量%以下とするのがよい。Cu は Mo との共添加により、それら成分の相乗効果により耐食性をさらに向上できる。

#### 【0023】

##### (5) Ti : 0.1 質量%以上 3 質量%以下

Ti 含有量が 0.1 質量%未満になると、後述する C ないし S による悪影響を抑制する効果が薄れ、材料の耐粒界腐食性や熱間加工性が悪化することにつながる。他方、3 質量%を超える Ti を添加すると、Ti-Ni 系の金属間化合物が多量に形成され、冷間加工性の低下を招くことにつながり、例えば後述のように、ガス流路となる凹部を冷間プレス加工にて形成した際にクラックの発生等を招くことにつながる。Ti 含有量は、より望ましくは 0.6 質量%以上 1.2 質量%以下とするのがよい。

#### 【0024】

また、Ni 含有率よりも少ない範囲内で、希釈用副成分として、Fe 及び Mn の少なくともいずれかを含有させることができる。Ni、Cr 及び Mo の含有量が前述の範囲内に確保されている限り、耐食性と加工性との双方を極度に損ねることなく、材料組成を安価な Fe 又は Mn によって希釈することができ、材料コストの削減に寄与する。なお、Mn を使用する場合は、10 質量%以下の範囲での添加が、本体合金の耐食性及び加工性確保の観点から望ましい。

#### 【0025】

さらに、本体合金には、さらなる耐食性向上を図るため Nb ないし Ta を添加することもできる。ただし、効果飽和のため、その添加量の上限値を 4 質量%に定めることが望ましい。また、添加量が 0.1 質量%未満では、Nb ないし Ta を敢えて添加することによる効果の顕著性がなくなる。

#### 【0026】

一方、積極添加される上記成分以外にも、一定量までであれば、以下のような不可避不純物が合金に含有されていても問題はない（後述する C と S とを除いてある）。以下、主要な不純物元素の許容上限値は以下の通りである。

##### (A) P : 0.05 質量%以下

P が上記許容上限値を超えて含有されていると、本体合金の加工性が悪化しやすくなる。

##### (B) O : 0.08 質量%以下

O が上記許容上限値を超えて含有されていると、本体合金の加工性が悪化しやすくなる。

10

20

30

40

50



(C) Al : 0.2 質量% 以下、Si : 0.5 質量% 以下

Al ないし Si が上記許容上限値を超えて含有されていると、本体合金の加工性が悪化しやすくなるほか、不動態皮膜の形成が不均一となり、耐食性も悪影響を及ぼす場合がある。

【0027】

本体合金は、上記のごとく耐食性及び加工性付与の基本元素として、30 質量% 以上 83 質量% 以下の比較的多量の Ni を含有する。この場合、精錬により直接得られる単体の Ni 金属のほか、フェロニッケルや Ni を主体とするスクラップなどが、Ni 系原料として使用される。これらの Ni 系原料には、S や C などの不純物が常に含有されており、これを用いて製造される本体合金も S 及び C の少なくともいずれかを不可避不純物として含有することとなる。Ni 系原料に S 及び C が不純物として含有されている要因は種々あるが、一つには代表的な Ni 精錬法であるマット電解法が、Ni 硫化鉱を原料として使用していること、他方、炭素還元法で製造されるフェロニッケルや、ニッケルカルボニル化合物を原料として使用するモンドニッケルには C が比較的多く含有されていることなどが主なものである。また、ニッケルは比較的高価な金属なので、スクラップの再利用がほぼ例外なく行なわれているが、スクラップ中の Ni 系原料の由来は雑多であり、C と S とが混在することはもとより、C の絶対含有量も多くなる傾向にある。

【0028】

このような Ni 系原料を用いて本体合金を溶製する場合は、溶解と並行して酸素吹き込み等による脱炭や脱硫が行なわれるが、該処理にて C 及び S を完全に除去することはもちろん不可能であり、C 及び S の少なくともいずれかが合計にて 0.0001 質量% 以上、不可避不純物として残留する。不可避不純物としての C 残留量は、種々の要因により変動はあるが、一般には 0.001 質量% 以上 0.05 質量% 以下（多くの場合、0.005 質量% 以上 0.02 質量% 以下）の範囲に収まるものとなり、同様に、不可避不純物としての S 残留量は、0.0001 質量% 以上 0.015 質量% 以下（多くの場合、0.0005 質量% 以上 0.005 質量% 以下）の範囲に収まるものとなる。

【0029】

本発明において採用する本体合金においては、C の残留により次のような弊害を生ずる場合がある。すなわち、本体合金は、耐食性付与のため 15 質量% 以上 30 質量% 以下の Cr を含有しているが、熱間圧延や焼鈍などの際に、特定温度域（例えば 500℃ 以上 900℃ 以下）にて保持したり、あるいは該温度域を徐冷通過させたりすると、Cr 炭化物が粒界に析出することがある。このような Cr 炭化物が粒界析出すると、粒界近傍の Cr は枯渇して耐粒界腐食性が著しく低下することにつながる。一方、S は本体合金の粒界に偏析しやすく、熱間加工性及び耐食性を低下させる弊害を生ずる。

【0030】

そこで、本体合金中に残留する C ないし S による上記の弊害を抑制するためには、0.1 質量% 以上 3 質量% 以下の Ti を含有させるとよい。Ti は Cr よりも炭化物をより形成しやすく、かつ合金の結晶粒内に炭化物を分散形成する傾向がある。その結果、適量の Ti の添加により、Cr 炭化物の粒界析出ひいては粒界部での Cr の枯渇が効果的に抑制され、耐粒界腐食性を大幅に高めることができる。また、Ti の添加により S の粒界偏析も軽減され、熱間加工性及び耐食性が向上する。また、Cr 炭化物は熱間加工時に粒界析出することもあり得、これが熱間加工時の粒界割れを助長する可能性もある。しかし、チタン添加によりこのような Cr 炭化物の粒界析出が抑制されることで、本体合金の熱間加工性を一層向上することができる。上記の効果は、本体合金の板材を熱間圧延により製造する際に特に顕著に発揮される。

【0031】

なお、不可避不純物は、本体合金の性能確保上、それらの合計含有量の上限は 1 質量% に定める。他方、経済性の観点から、不可避不純物の合計含有量の下限は 0.001 質量% とするのがよい。

【0032】

10

20

30

40

50

金属被覆部は、例えばAu、Ag、Pt、Ru及びPdのいずれかを主成分（50質量%以上）に構成することができる。Au、Ag、Pt、Ru及びPdはいずれも導電性と耐食性の双方に優れ、かつ、メッキ（特に、電解メッキあるいは無電解メッキなどの化学メッキ法）や、蒸着、スパッタリングあるいはイオンプレーティング（特に、プラズマを用いた物理的方法）などの気相成膜法による被覆形成も容易である。金属被覆部の厚さが1nm未満になると、金属被覆部による接触抵抗低減効果あるいは耐食性改善効果が不十分となる。他方、金属被覆部を、500nmを超える厚さに形成することは材料コストの高騰につながる。金属被覆部の厚さは、望ましくは5nm以上50nm以下とするのがよい。この場合、金属被覆部は、図8に示すごとく、本体部の主表面を部分的に露出させる形態で被覆するものとなっていてよい。当然、金属被覆部の厚さをこのように小さくできることで、製造コストの大幅な削減を図ることができる。

10

#### 【0033】

また、金属材料板材の固体高分子電解質膜に積層される側の主表面には、ガス流路を形成するための凹部を形成することができる。この凹部を加工により形成する際に、上記組成の本体合金を採用していることで、特に屈曲の大きくなる凹部底のコーナーないしエッジ部分にクラック等を生じにくくなる。該効果は、凹部が板金プレス加工により形成される場合に著しい。

#### 【0034】

本体合金として上記本発明特有の組成を採用することにより、被覆の下地をなす本体部の耐食性自体が大幅に向上するので、金属被覆部の厚さを、5nm以上50nm以下としても、燃料電池用金属セパレータとして必要な耐食性は十分確保でき、かつ、セル本体との接触抵抗も十分に低減できる。この場合、金属被覆部は、図8に示すごとく、本体部の主表面を部分的に露出させる形態で被覆するものとなっていてよい。当然、金属被覆部の厚さをこのように小さくできることで、製造コストの大幅な削減を図ることができる。

20

#### 【0035】

また、金属材料板材の固体高分子電解質膜に積層される側の主表面には、ガス流路を形成するための凹部を形成することができる。この凹部を加工により形成する際に、上記組成の本体合金を採用していることで、特に屈曲の大きくなる凹部底のコーナーないしエッジ部分にクラック等を生じにくくなる。該効果は、凹部が板金プレス加工により形成される場合に著しい。

30

#### 【0036】

凹部を板金プレス加工により形成する場合、図10に示すように、本体合金板材に該凹部形成のための板金プレス加工を行なった後、該本体合金板材に被覆工程を実施することができる。この工程では、被覆前に凹部が形成されるため、凹部内側のコーナー（あるいはエッジ）部において本体部の表面に異物や汚れが残留しやすく、被覆層のつき回りが悪化し、本体部の露出が生じやすいが、本発明においては上記のごとく特有の組成の本体合金を用いることで、このような露出を生じても本体部の腐食の進行が十分に抑制される。

#### 【0037】

他方、図11に示すように、本体合金板材に被覆工程を実施した後、該本体合金板材に該凹部形成のための板金プレス加工を行なうこともできる。この工程を採用した場合、加工時点で既に被覆層が形成されているため、凹部外側のコーナー（あるいはエッジ）部では被覆層に強い引張曲げ応力が作用し、被覆層にクラックを生じて本体部が露出しやすいが、本発明においては上記のごとく特有の組成の本体合金を用いることで、このようなクラックによる露出を生じても本体部の腐食の進行が十分に抑制される。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0038】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。図1は、燃料電池の一例を積層形態にて模式的に説明するものである。該燃料電池1は、固体高分子電解質膜3を採用した固体高分子形燃料電池である。具体的に、固体高分子電解質膜3はスルホン酸基を含むフッ素樹脂にて形成され、これを挟む形で一对の電極層2、4を有し、該固体

50

高分子電解質膜 3 と電極 2, 4 とによりなる単位電池本体 5 を有する。具体的には、固体高分子電解質膜 3 の第一主表面 3 a を覆う第一電極層 2 と、同じく第二主表面 3 b を覆う第二電極層 4 と、本発明の燃料電池用金属セパレータとして構成され、第一電極層 2 上に積層されるとともに、凹部 2 1 により燃料ガス用のガス流路を形成する第一セパレータ 1 0 a と、本発明の燃料電池用金属セパレータとして構成され、第二電極層 4 上に積層されるとともに、凹部 2 1 により酸化剤ガス用のガス流路を形成する第二セパレータ 1 0 b とを有する。なお、単位電池本体 5 とセパレータ 1 0 との間に、燃料ガス及び酸化剤ガスのリークを防止するために、ガスケットが配置されるが、図 1 では省略している。

#### 【0039】

図 2 及び図 3 は、セパレータ 1 0 a, 1 0 b (以下、両者を総称する場合、「セパレータ 1 0」と記載する) の概略を示す平面図及び側面拡大断面図である。図 2 に示すように、セパレータ 1 0 は金属板材にて形成され、図 3 に示すように、その主表面には、凸凹が形成されている。図 1 に示すように凸部 2 0 の先端にて電極 2, 4 と接触する。他方、凹部 2 1 は電極層 2, 4 との間にガス流路を形成する。本実施形態では、図 2 に示すように、凹部 2 1 は、凸部 2 0 に挟まれた蛇行溝形態で形成され、その両端がガス入口 2 2 及びガス出口 2 3 とされる。

#### 【0040】

図 1 に戻り、単位電池本体 5 とセパレータ 1 0 とを単位セル U として、この単位セル U が、カーボン等の導電体からなる冷却水流通基板 1 1 を介して、複数積層されて燃料電池スタック 1 とされる。単位セル U は例えば 2 0 ~ 4 0 0 個程度積層され、その積層体の両端に、単位セル U と接触する側から、導電性シート 9、集電板 8、絶縁シート 7 及び締め付け板 6 がそれぞれ配置されて、燃料電池スタック 1 とされる。集電板 8 と複数のセパレータ 1 0 とは直列に接続され、複数の単位電池本体 5 からの電流が集められることになる。

#### 【0041】

セパレータ 1 0 を構成する金属材料板材は、3 0 質量%以上 8 3 質量%以下の N i と、1 5 質量%以上 3 0 質量%以下の C r と、2 質量%以上 1 0 質量%以下の M o とを、N i、C r 及び M o の合計含有率が 4 7 質量%以上となるように含有し、さらに、C r の含有率を W C r (質量%)、M o の質量含有率を W M o (質量%) として、 $P I = W C r + 3.3 W M o$  にて表されるピッチングインデックス P I の値が 3 0 以上 6 3 以下の値に調整された組成を有する本体合金からなる本体部 1 3 と、該本体部 1 3 の表面を覆うとともに本体合金よりも貴な金属からなる厚さ 1 n m 以上 5 0 0 n m 以下 (望ましくは 5 n m 以上 5 0 n m 以下、より望ましくは 5 n m 以上 2 0 n m 以下) の金属被覆部 1 2 とを有する。金属被覆部は、本実施形態では A u メッキ層である。本体合金は、さらに、必要に応じて 1 質量%以上 4 質量%以下の C u、0. 1 質量%以上 3. 0 質量%以下の T i、あるいは希釈成分として、N i 含有率よりも少ない範囲で F e 又は M n が添加される。本体合金は、C、S、P、O 及び A l などの不可避不純物の合計含有量が 0. 0 0 1 質量%以上 1 質量%以下である。そして、該不可避不純物が、C 及び S の少なくともいずれかを合計にて 0. 0 0 0 1 質量%以上含む場合、上記本体合金には上記範囲の T i を添加しておくことが、合金の耐食性と加工性とを向上させる観点にて望ましい。

#### 【0042】

以下、セパレータ 1 0 の製造方法の一例について説明する。まず、本体合金を上記所期の組成となるように溶解し、熱間鍛造及び熱間圧延により厚さ 4 m m の板材とする。その後、冷間圧延と焼鈍とを交互に繰り返して、凹部形成のプレス加工に供する最終的な板材 (本体部) 1 3 を得る。

#### 【0043】

次に、該板材 1 3 の主表面に A u メッキを施し金属被覆部 1 2 を形成する。図 5 は、板材 1 3 に電解 A u メッキを施す装置の概略を示すものである。メッキ槽 B 内には、例えばシアン化金カリウムを含有したメッキ浴 S L が建浴されている。メッキ浴 S L 内にて板材

13の両面にカソード電極55、55が対向配置され、メッキ電源120により板材13側がアノードとなるように通電することにより、Auメッキ層からなる金属被覆部12を形成できる。

#### 【0044】

その後、メッキ後の板材13に、凹凸形成のための金型プレス加工を冷間加工により行なう。まず、図6の工程1に示すように、転写すべき凹凸パターン51aを有するプレス用金型51、51の間に板材13を配置する。そして、工程2に示すように、金型51、51を相対的に接近させ、板材13を両金型51、51間にて加圧することにより、凹凸パターンが転写される。その後、工程3に示すようにプレス用金型51、51を離間させる。なお、凹凸転写のための金型プレス加工と、金属被覆部12を形成するための被覆工程とは順序を逆転させてもよい。

10

#### 【0045】

なお、図7に示すように、板材13に複数のセパレータの凹凸パターンを転写しておき、また、それら複数のセパレータの凹凸パターンを一括して金属被覆部12で覆うことができる。この場合、メッキ済み板材17を切断予定線CLに沿って切断することにより、個別の燃料電池用セパレータ10を得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0046】

本発明の効果を確認するために、以下の実験を行った。まず、表1に示す種々の組成の合金インゴットを、高周波誘導溶解炉を用いて溶製し、次いで、熱間鍛造後、熱間圧延、冷間圧延及び熱処理を繰り返して、本体部となるべき厚さ0.11mmの板とした。次に、該板の両面に、周知の電解Auメッキにより厚さ40nmにてAuメッキ層（金属被覆部）を形成した。前述のピンホール特定試験により特定される、寸法5 $\mu$ m以上の孔食（つまり、ピンホール）の発生密度は、10mm<sup>2</sup>～100個/mm<sup>2</sup>であった。該Auメッキ後の板は、必要に応じて圧下率50%以内でクラッド圧延を施し、その後、図2に示す溝状形態の凹部を金型プレス加工にて形成した。なお、凹部の幅は1.0mm、深さは0.6mmとした。その後、剪断式カッターにてメッキ後の板材を個々のセパレータに切断分離した（平面形状：50mm×40mmの長方形状）。

20

#### 【0047】

切断後の各セパレータ試料は、拡大鏡にて凹部底のエッジなどにクラックを生じていないかどうかを目視確認し、クラックが認められなかったものを成形性良好（○）、クラックが認められたものを成形性不良（×）として判定した。また、各セパレータ試料に対し、以下の試験を行った。

30

#### （1）孔食電位の測定：

溝加工前の板材から寸法15mm×15mmの試験片を採取し、JIS：G0577に規定された方法にて、孔食電位（VC）を測定した。なお、VCは、当該規格のV'c<sub>1</sub>として測定を行っている。

#### 【0048】

#### （2）複合サイクル試験：

溝加工前の板材から寸法40mm×50mmの試験片を採取し、図12に示した塩水噴霧－乾燥－湿潤を1サイクルとして、計6サイクル試験を行い、試験後の孔食の有無を目視判定した。判定条件は、以下の通りである：

40

「○（良）」：孔食認められず

「△（可）」：薄い錆のみ発生（孔食が比較的小さく、少ない）

「×（不可）」：全面濃い錆が発生（孔食が大きく深い）

#### 【0049】

#### （3）硫酸溶液中での腐食試験

溝加工前の板材から寸法40mm×50mmの試験片を採取し、硫酸溶液に浸漬して試験前後の腐食消耗率を測定した。硫酸溶液はpH1、温度100℃であり、浸漬時間を168時間として、腐食後の金属イオン溶出量を測定し評価した。溶出イオン量0.1mg

50

以下のものを良好（○）、0.1mgを超えるものを不良（×）として判定した。

（４）加工性評価

溝加工後に、拡大鏡にて凹部底のエッジなどにクラックを生じていないかどうかを目視確認し、クラックが認められなかったものを良好（○）、クラックがごく僅かにとどまっていたものを可（△）、クラックが認められたものを不良（×）として判定した。以上の結果を表１に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

|     | 化学成分 |       |     |     |     |      |      |     |      |     | 孔食指数<br>PI | 複合材の<br>孔食電位<br>(mV) | 塩水CCT<br>6サイクル | 硫酸<br>耐食性 | 加工性 |
|-----|------|-------|-----|-----|-----|------|------|-----|------|-----|------------|----------------------|----------------|-----------|-----|
|     | C    | S     | Si  | Mn  | Cu  | Ni   | Cr   | Mo  | Fe   | Al  | Ti         | Nb                   |                |           |     |
| 発明1 | 0.03 | 0.001 | 0.1 | 0.5 | 2.0 | Bal. | 22.0 | 3.0 | 31.0 | -   | 1.0        | -                    | ○              | ○         | ○   |
| 発明2 | 0.05 | 0.002 | 0.2 | 0.4 | -   | Bal. | 21.5 | 9.0 | 2.5  | 0.2 | 0.2        | 3.6                  | ○              | ○         | ○   |
| 発明3 | 0.03 | 0.001 | 0.2 | 0.4 | 2.5 | Bal. | 28.0 | 2.2 | 26.0 | -   | 0.8        | -                    | ○              | ○         | ○   |
| 発明4 | 0.03 | 0.002 | 0.2 | 0.6 | -   | Bal. | 23.0 | 5.2 | 28.0 | -   | 1.0        | -                    | ○              | ○         | ○   |
| 発明5 | 0.02 | 0.001 | 0.2 | 0.4 | 3.0 | Bal. | 23.0 | 6.8 | 26.0 | -   | 1.0        | 0.8                  | ○              | ○         | ○   |
| 発明6 | 0.04 | 0.001 | 0.2 | 0.5 | -   | Bal. | 25.0 | 6.8 | 21.0 | -   | 0.9        | -                    | ○              | ○         | △   |
| 発明7 | 0.05 | 0.001 | 0.2 | 0.4 | -   | Bal. | 28.0 | 9.0 | 5.0  | 0.3 | 3.2        | 0.8                  | ○              | ○         | △   |
| 発明8 | 0.03 | 0.002 | 0.1 | 0.4 | -   | Bal. | 23.0 | 6.0 | 4.0  | 0.2 | 0.3        | 1.2                  | ○              | ○         | △   |
| 比較1 | 0.04 | 0.002 | 0.2 | 0.4 | -   | Bal. | 19   | 3.0 | 18.5 | 0.5 | 0.9        | 5.0                  | △              | ○         | ○   |
| 比較2 | 0.04 | 0.001 | 0.2 | 0.3 | -   | Bal. | 15.5 | -   | 7.0  | 0.7 | 2.5        | 1.0                  | ×              | ○         | ○   |
| 比較3 | 0.04 | 0.001 | 0.2 | 0.5 | -   | Bal. | 25   | 1   | 25.0 | -   | -          | 3.0                  | △              | ○         | ×   |
| 比較4 | 0.04 | 0.002 | 0.2 | 0.4 | -   | Bal. | 20   | 0   | 30.0 | -   | -          | 0.8                  | ×              | ○         | ×   |
| 比較5 | 0.03 | 0.001 | 0.1 | 0.3 | -   | Bal. | 25   | 0   | 15.0 | -   | 1.0        | -                    | ×              | ○         | ×   |
| 比較6 | 0.04 | 0.002 | 0.2 | 0.5 | -   | Bal. | 5    | 6   | 40.0 | -   | 0.8        | -                    | ×              | ×         | ×   |

【0051】

以上のごとく、本発明の燃料電池用金属素材を用いて作成した発明例のセパレータは、

10

20

30

40

50

硫酸耐食性と耐孔食性とのいずれにも優れ、かつ、加工性も良好であることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本発明の燃料電池の積層形態の一例を示す側面図。

【図2】図1の燃料電池に使用する本発明の燃料電池用金属セパレータの一例を示す平面図。

【図3】図2のセパレータの一部断面を拡大して示す図。

【図4】その切断面の状態を拡大して示す模式図。

【図5】金属被覆部をメッキ形成するための装置の模式図。

【図6】凹部形成の金型プレス加工の工程説明図。

10

【図7】複数個のセパレータを1枚の板材から切断分離する形で製造する工程の概念説明図。

【図8】金属被覆部を薄く形成した場合に形成される露出部の概念を示す図。

【図9】金属被覆部に形成されるピンホールの概念を示す図。

【図10】凹部形成後に金属被覆部を形成したときの、従来の問題点を説明する図。

【図11】凹部形成前に金属被覆部を形成したときの、従来の問題点を説明する図。

【図12】ピンホール特定用の複合サイクル試験の条件説明フロー図。

【符号の説明】

【0053】

1 燃料電池

20

2, 4 電極層

3 固体高分子電解質膜

10a、10b 燃料電池用金属セパレータ

12 金属被覆部

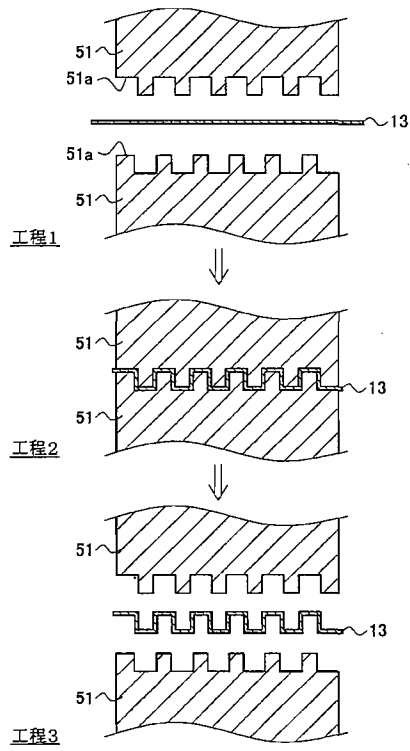
13 本体部

21 凹部

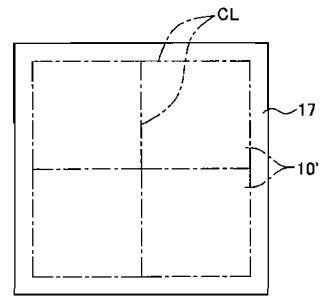




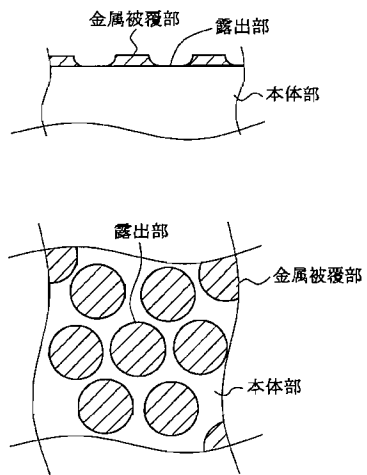
【図 6】



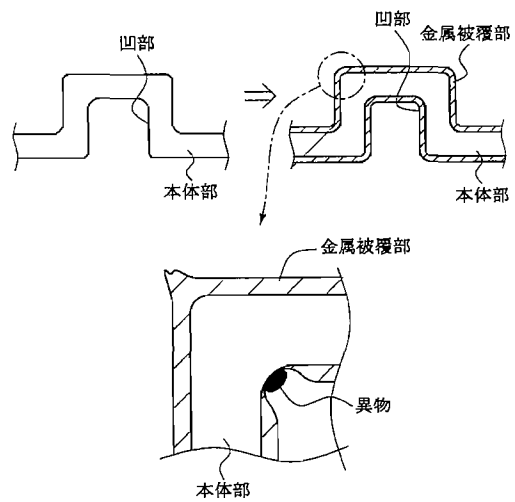
【図 7】



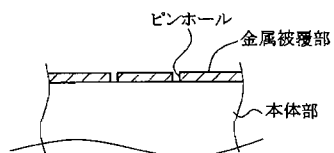
【図 8】



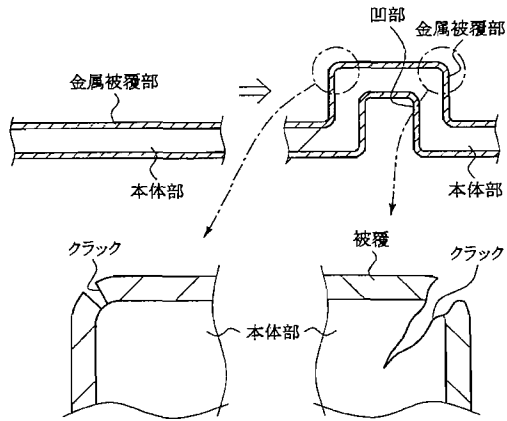
【図 10】



【図 9】

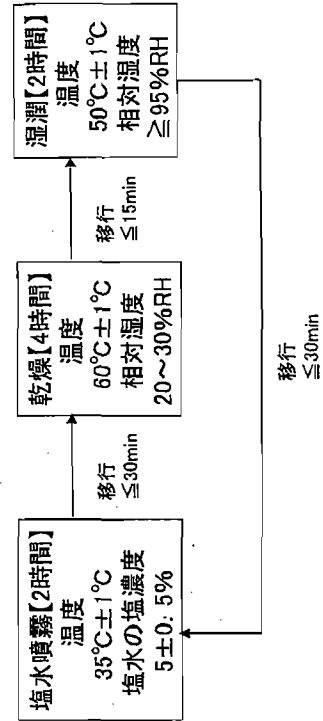


【図 1 1】



【図 1 2】

<1サイクル:8時間>



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB02 BB04 CC03 CC05 CC08 CX04 EE02 EE08 EE18  
HH03 HH05 HH06

【要約の続き】

【選択図】 図3